

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060716

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl. C09J163/00
 C08G 59/20
 C09J133/08
 C09J183/04
 H01L 21/52
 H01L 23/29
 H01L 23/31

(21)Application number : 2000-253234

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.2000

(72)Inventor : KIRIHARA HIROSHI

URUNO MICHIO

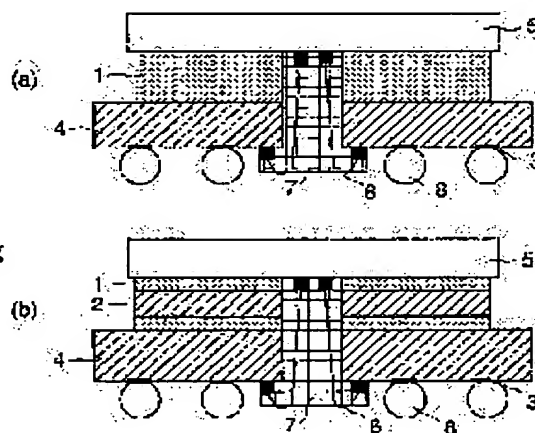
HOSOKAWA YOICHI

(54) LOW-ELASTIC ADHESIVE, LOW-ELASTIC ADHESIVE MEMBER, SUBSTRATE FOR LOADING SEMICONDUCTOR HAVING LOW-ELASTIC ADHESIVE MEMBER AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-elastic adhesive having heat and moisture resistances required for packaging a semiconductor chip having a great difference in coefficient of thermal expansion in a wiring substrate and capable of exhibiting good characteristics for temperature cycling tests and a low-elastic adhesive member, etc., using the low-elastic adhesive.

SOLUTION: This low-elastic adhesive comprises (1) 100 pts.wt. of the sum of an epoxy resin and a curing agent therefor, (2) 50-300 pts.wt. of an epoxy group-containing acrylic copolymer containing 2-6 wt.% of glycidyl (meth) acrylate and having $\geq -10^{\circ}$ C T_g (glass transition temperature) and $\geq 800,000$ number-average molecular weight, (3) 0.1-10 pts.wt. of a curing accelerator, (4) 20-60 pts.wt. of a silicone rubber filler and (5) 0.1-10 pts.wt. of a coupling agent. The low-elastic adhesive member, etc., use the low-elastic adhesive.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-60716

(P 2002-60716A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
C 0 9 J	163/00	C 0 9 J	163/00	4J036
C 0 8 G	59/20	C 0 8 G	59/20	4J040
C 0 9 J	133/08	C 0 9 J	133/08	4M109
	183/04		183/04	5F047
H 0 1 L	21/52	H 0 1 L	21/52	E
審査請求 未請求 請求項の数 9		O L		(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-253234 (P2000-253234)

(22) 出願日 平成12年8月24日 (2000. 8. 24)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 桐原 博

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

(72) 発明者 宇留野 道生

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

(72) 発明者 細川 羊一

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

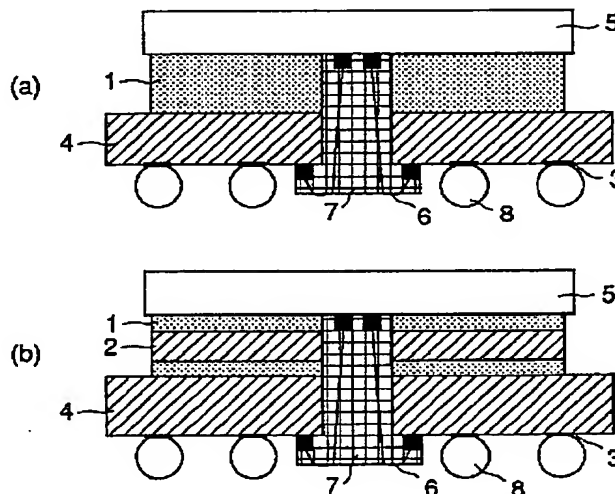
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低弾性接着剤、低弾性接着部材、低弾性接着部材を備えた半導体搭載用基板及びこれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 配線基板に熱膨張係数の差が大きい半導体チップを実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、かつ温度サイクル試験に対して良好な特性を示す低弾性接着剤、これを用いた低弾性接着部材等を提供する。

【解決手段】 (1) エポキシ樹脂及びその硬化剤の合計が100重量部 (2) グリシジル (メタ) アクリレート2～6重量%を含むT_g (ガラス転移温度) が-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体50～300重量部 (3) 硬化促進剤0.1～10重量部 (4) シリコンゴムフィラー20～60重量部及び (5) カップリング剤0.1～10重量部を含有する低弾性接着剤、これを用いた低弾性接着部材等。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) エポキシ樹脂及びその硬化剤の合計が 100 重量部、(2) グリシジル(メタ)アクリレート 2~6 重量%を含む Tg (ガラス転移温度) が -10°C 以上でかつ重量平均分子量が 80 万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体 50~300 重量部

(3) 硬化促進剤 0.1~10 重量部 (4) シリコンゴムフィラー 20~60 重量部及び (5) カップリング剤 0.1~10 重量部を含有する低弾性接着剤。

【請求項 2】 動的粘弾性測定装置を用いて測定した硬化物の貯蔵弾性率が -65°C で 1000~3000 MPa であり、 25°C で 20~2000 MPa であり、 260°C で 3~50 MPa である請求項 1 に記載の低弾性接着剤。

【請求項 3】 シリコンゴムフィラーの粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 又は 2 に記載の低弾性接着剤。

【請求項 4】 DSC (示差走査熱量測定) を用いて測定した場合の全硬化発熱量の 10~40% の発熱を終えた状態にした請求項 1 又は 2 に記載の低弾性接着剤。

【請求項 5】 イオン捕捉剤を配合した、請求項 1 又は 2 に記載の低弾性接着剤。

【請求項 6】 エポキシ樹脂中の 2 官能エポキシ樹脂の割合が 70 重量%以上である請求項 1 又は 2 に記載の低弾性接着剤。

【請求項 7】 請求項 1~6 のいずれかに記載の低弾性接着剤の層を、基材の片面又は両面に形成した低弾性接着部材。

【請求項 8】 配線基板の半導体チップ搭載面に請求項 7 に記載の低弾性接着部材を備えた半導体搭載用基板。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の半導体搭載用基板を用いた半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低弾性接着剤、低弾性接着部材、半導体搭載用基板及び半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化に伴い、これに搭載する半導体パッケージは基板への高密度実装が要求されるようになり、小型化・軽量化が進むと共に、CSP (チップサイズパッケージ) や μBGA (ボールグリッドアレイ) と呼ばれる小型パッケージの開発が進められている。各種電子部品を搭載した実装基板の重要特性の一つとして信頼性があるが、特に接続信頼性は実装基板を用いた機器の品質に直接関係するため、非常に重要な項目となっている。

【0003】 この接続信頼性を低下させる原因としては、半導体チップと電子部品を実装する基板の熱膨張係数の差から生じる熱応力が挙げられる。これは半導体チップの熱膨張係数が約 $4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ と小さいのに対し、

電子部品を実装する配線基板の熱膨張係数が $15\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上と大きいことから、熱衝撃により生じる歪みが発生した際、その歪みによって熱応力が発生するものである。例えばベアチップ実装においては、半導体チップの電極と配線基板の配線パッドを接続するはんだボール部分に熱応力が集中し、接続信頼性を低下させていた。この熱応力の分散にはアンダーフィルと呼ばれる樹脂をチップと配線基板の間に注入することが有効であることが分かっているが、実装工程の増加、コストアップの原因となっていた。

【0004】 これらの対応策として、CSP には多くの構造が提案されており、例えば μBGA においては半導体チップとインターポーザと呼ばれる配線基板との間には、それぞれの熱膨張率差から生じる熱応力を低減できるよう、絶縁性の接着剤を用いる。近年、絶縁性の接着剤としては低弾性の接着フィルムが作業性も良く接続信頼性も高いといった成果が報告 (特願平 8-266640 号、公開 WO 98/15975 号) されており、低弾性接着フィルムの物性としては、チップと配線基板の熱応力低減の他、接着性、温度サイクル性、耐湿性及び難燃性が要求されている。

【0005】 接着フィルムはフレキシブルプリント配線板等で用いられており、アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とする系が多く用いられている。またプリント配線板関連材料として吸湿後のはんだ耐熱性を向上させたものとしては、特開昭 60-243180 号公報にアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート及び無機フィラーを含む接着剤が、また特開昭 61-138680 号公報にアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、分子中にウレタン結合を有する両末端が第 1 級アミン化合物及び無機フィラーを含む接着剤が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とする接着フィルムは、高温で長時間処理した場合の接着力の低下が大きく、耐電食性に劣り、特に、半導体関連部品の信頼性評価で用いられる PCT (プレッシャークッカーテスト) 処理等の厳しい条件下で耐湿性試験を行った場合の劣化が大きい。これらの耐熱性、耐湿性を有し、かつ低弾性の接着フィルムとして、エポキシ樹脂、硬化剤とエポキシ基含有アクリル系共重合体が特願平 8-266640 号に提案されているが、温度サイクルテストにおいて、接着された半導体チップにクラックが生じるという問題点がある。

【0007】 温度サイクルテストは、半導体関連部品を低温 (-65°C ~ -25°C) と高温 (100°C ~ 200°C) に交互に 100~1000 回程度さらし、信頼性を評価するテスト方法である。従来の接着剤では、特に低温領域で弾性率が高くなってしまい、チップにクラックを発生させる原因となっていた。また、単純に低温での弾性率を下げてしまうと、PCT 処理等の高温での信頼

性が低下してしまう問題があり、この特性の両立は大きな課題であった。

【0008】本発明は、ガラスエポキシ基板、フレキシブル基板等のインターポーザと呼ばれる配線基板に熱膨張係数の差が大きい半導体チップを実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、かつ温度サイクルテストでチップにクラックを生じさせることがない、低温での低弾性率を有する低弾性接着剤、低弾性接着部材、これを備えた半導体搭載用基板及び半導体装置を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は下記の発明に関する。

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤の合計が100重量部、(2) グリシジル(メタ)アクリレート2~6重量%を含むTg(ガラス転移温度)が-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体50~300重量部(3) 硬化促進剤0.1~10重量部(4) シリコーンゴムフィラー20~60重量部及び(5) カップリング剤0.1~10重量部を含有する低弾性接着剤。

(2) 動的粘弾性測定装置を用いて測定した硬化物の貯蔵弾性率が-65℃で1000~3000MPaであり、25℃で20~2000MPaであり、260℃で3~50MPaである(1)の低弾性接着剤。

【0010】(3) シリコーンゴムフィラーの粒径が10μm以下である(1)又は(2)の低弾性接着剤。

(4) DSC(示差走査熱量測定)を用いて測定した場合の全硬化発熱量の10~40%の発熱を終えた状態にした(1)又は(2)の低弾性接着剤。

(5) イオン捕捉剤を配合した、(1)又は(2)の低弾性接着剤。

(6) エポキシ樹脂中の2官能エポキシ樹脂の割合が70重量%以上である(1)又は(2)の低弾性接着剤。

(7) (1)~(6)のいずれかの低弾性接着剤の層を、基材の片面又は両面に形成した低弾性接着部材。

(8) 配線基板の半導体チップ搭載面に(7)の低弾性接着部材を備えた半導体搭載用基板。

(9) (8)の半導体搭載用基板を用いた半導体装置。

【0011】本発明は、0℃以下での弾性率が低い特定のシリコーンゴムフィラーを分散させたエポキシ基含有アクリル系共重合体とエポキシ樹脂系の接着剤に関する。エポキシ基含有アクリル系共重合体は、室温付近での弾性率が低いいため、エポキシ基含有アクリル系共重合体の混合比を大きくすることで、半導体チップと配線基板の熱膨張係数の差に起因して、リフロー時の加熱冷却過程で発生する応力を緩和する効果によりクラックを抑制することができる。

【0012】またエポキシ基含有アクリル系共重合体はエポキシ樹脂と同様に硬化剤との反応性に優れるため、

低弾性接着剤の硬化物が化学的・物理的に安定するためPCT処理に代表される耐湿性試験に優れた性能を示す。またシリコーンゴムフィラーはエポキシ樹脂との分散安定性に優れており、接着剤としての優れた特性を損なうことなく低温で低弾性化できる。また、本発明ではエポキシ樹脂及びその硬化剤とシリコーンゴムフィラーをワニス作製用の有機溶媒にあらかじめ溶解、混合した状態でディスパー等により分散処理を行った後、カップリング剤、エポキシ基含有アクリル系共重合体及び硬化促進剤を配合することで、ワニス内でのシリコーンゴムフィラーの分散安定性、接着フィルムの諸物性を確保するものである。また、本発明ではエポキシ基含有アクリル系共重合体とシリコーンゴムフィラーをワニス作製用の有機溶媒にあらかじめ溶解、混合した状態でディスパー等により分散処理を行った後、エポキシ樹脂及びその硬化剤、カップリング剤、硬化促進剤と配合することで、ワニス内でのシリコーンゴムフィラーの分散安定性、接着フィルムの諸物性を確保するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明で使用するエポキシ樹脂は、硬化して接着作用を呈するものであれば良く、2官能以上で、好ましくは重量平均分子量が5000未満、より好ましくは重量平均分子量3000未満のエポキシ樹脂とされる。二官能エポキシ樹脂としてはビスフェノールA型またはビスフェノールF型液状樹脂等が例示される。ビスフェノールA型またはビスフェノールF型液状樹脂は、東都化成株式会社から、YD8125、YDF170の商品名で市販されている。エポキシ樹脂としては、高Tg化を目的に多官能エポキシ樹脂を加えてもよく、多官能エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が例示される。フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、日本化薬株式会社から、EPPN-201の商品名で市販されている。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、住友化学工業株式会社から、ESC N-001、ESC N-195の商品名で、また、前記日本化薬株式会社から、EOCN1012、EOCN1025、EOCN1027の商品名で市販されている。東都化成株式会社からYDCN-703の商品名で市販されている。

【0014】二官能エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂の配合比は、多官能エポキシ樹脂が多すぎると接着剤層がもろくなるため、好ましくは二官能エポキシ樹脂の配合量を70重量%以上、より好ましくは90重量%以上とされる。硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられているものを使用でき、アミン、ポリアミド、酸無水物、ポリスルフィド、三弗化硼素、フェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であるビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が挙げられる。吸湿時の耐電食性に優れるためフェノール

ノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂またはクレゾールノボラック樹脂を用いるのが好ましい。

【0015】このように特に好ましい硬化剤は、大日本インキ化学工業株式会社から、フェノライトLF2882、フェノライトLF2822、フェノライトTD-2090、フェノライトTD-2149、フェノライトVH4150、フェノライトVH4170の商品名で市販されている。エポキシ樹脂と硬化剤の合計は接着性の発現から合計100重量部に対してエポキシ樹脂が25～75重量部、硬化剤が75～25重量部の割合で接着剤の濡れ性と高い接着性を確保できる。硬化剤とともに硬化促進剤が用いられ、硬化促進剤としては、各種イミダゾール類を用いるのが好ましい。イミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等が挙げられる。

【0016】イミダゾール類は、四国化成工業株式会社から、2E4MZ、2PZ-CN及び2PZ-CNSの商品名で市販されている。硬化促進剤は、接着剤の硬化を必要以上に進ませず、長期安定性を確保する観点からエポキシ樹脂及びその硬化剤の合計100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で添加することが好ましい。グリシジル(メタ)アクリレート2～6重量%を含むT_g(ガラス転移温度)が-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体としては、例えば帝国化学産業株式会社から市販されている商品名HTR-860P-3を使用することができる。官能基モノマーとして用いるグリシジル(メタ)アクリレートの量は、2～6重量%とする。接着力を得るため、2重量%以上とし、ゴムのゲル化を防止するために6重量%以下とされる。残部はエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートまたは両者の混合物を用いることができるが、混合比率は、共重合体のT_gを考慮して決定する。T_gが-10℃未満であるとBステージ状態での接着フィルムのタック性が大きくなり取扱性が悪化するので、-10℃以上とされる。パール重合、溶液重合等により得ることができる。

【0017】エポキシ基含有アクリル系共重合体の重量平均分子量は、80万以上とされるがこの範囲では、シート状、フィルム状での強度や可撓性の低下やタック性の増大が少ないからである。エポキシ基含有アクリル系共重合体の添加量は、フィルムの強度の低下やタック性が大きくなるのを防止するため50重量部以上とされ、ゴム成分の相が多くエポキシ樹脂相が少なくなると、高温での取扱性の低下が起こるため、300重量部以下とされる。シリコーンゴムフィラーは、例えば信越化学工業株式会社から市販されている商品名X-52-830、X-52-854、東レダウコーニングシリコーン株式会社から市販されている商品名トレフィルEシリ-

ズ等が用いられる。シリコーンゴムフィラーの使用量は、フィルム強度の確保、弾性率の面からエポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部に対して20～60重量部とされる。

【0018】カップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。前記したシランカップリング剤は、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランがNCU A-187、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランがNCU A-189、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランがNCU A-1100、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランがNCU A-1160、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランがNCU A-1120の商品名で、いずれも日本ユニカー株式会社から市販されており、好適に使用することができる。カップリング剤の配合量は、添加による効果や耐熱性およびコストから、エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部に対して0.1～10重量部とされる。

【0019】さらに、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性をよくするために、イオン捕捉剤を配合することができる。イオン捕捉剤の配合量は、添加による効果や耐熱性及びコストより、エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部に対して5～10重量部が好ましい。イオン捕捉剤としては、銅がイオン化して溶け出すのを防止するため銅害防止剤として知られる化合物、例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤等を配合することもできる。ビスフェノール系還元剤としては、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-第3-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-第3-ブチルフェノール)等が挙げられる。

【0020】トリアジンチオール化合物を成分とする銅害防止剤は、三協製薬株式会社から、ジスネットDBの商品名で市販されている。またビスフェノール系還元剤を成分とする銅害防止剤は、吉富製薬株式会社から、ヨシノックスBBの商品名で市販されている。ワニス化の溶剤は、比較的低沸点の、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエタノール、トルエン、ブチルセロソルブ、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノールなどを用いるのが好ましい。また、塗膜性を向上するなどの目的で、高沸点溶剤を加えても良い。高沸点溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

【0021】また本発明では、シリコーンゴムフィラー

10

20

30

40

50

の粒径が10 μm以下であれば、ワニス内での分散が安定した状態を長く保つことができるので、好ましい。さらにシリコンゴムフィラーの粒径としては、ワニスの長期安定性の観点から5 μm以下であることがさらに好ましい。シリコンゴムフィラーの分散調整は、らいかい機、3本ロール、ディスパー等により、またこれらを組み合わせて行なうことができる。また、ワニスとした後、真空脱気によりワニス中の気泡を除去することが好ましい。こうして作製したワニスは、基材上に薄膜に塗布し、接着剤層を作製する際に、ワニス中に配合される各成分の分散安定性が高く、塗工時にはじきといわれるフィルム膜厚の極端に薄い部分を生じることもなく、高い接着強度を確保することができる。

【0022】上記接着剤ワニスを耐熱性フィルム等の基材上に塗布し、加熱乾燥し、溶剤を除去して接着フィルムを得ることができる。材質としては、ポリエチレンテレフタレート（以下PET）、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスチレン等が挙げられる。また、基材は剥がして接着剤層の単層品として使用する用途もあり、その場合は基材の表面に例えばシリコン等で離型処理することが好ましい。塗工方法は特に限定するものではないが、例えば、ロールコート、リバースロールコート、グラビアコート、リップコート、バーコート等が挙げられる。

【0023】また、基材の片面又は両面に低弾性接着剤層を有する低弾性接着部材は、基材の片面又は両面に低弾性接着剤を塗布、加熱して溶剤を除去することで得られる。また基材上に塗布した低弾性接着剤層を基材の両面にラミネーションで貼り合わせてもよい。この時、ラミネートの圧力は接着フィルムの変形が起こらない圧力で行うことが好ましい。両面に低弾性接着剤層を形成する場合は、片面と他面の接着剤層の厚みが異なっているもよい。

【0024】本発明におけるエポキシ基含有アクリル系共重合体のTg（ガラス転移温度）の測定は、Mac Science製4000型TMAを用い、チャック間距離15mmに幅4mmに切断した硬化フィルムを取付け、引張荷重5g、昇温速度10℃/分、測定温度範囲30～250℃の条件で熱変位量が測定される。本発明になる低弾性接着剤は、DSC（示差走査熱量測定）を用いて測定した全硬化発熱量の10～40%の発熱を終えた状態とすることが好ましい。溶剤を除去する際に加熱するが、この時、低弾性接着剤の組成物の硬化反応が進んでゲル化してくる。その際の硬化状態が接着剤の流動性に影響し、接着性や取り扱い性を適性化する。DSCは、測定温度範囲内で、発熱、吸熱のない標準試料との温度差をたえず打ち消すように熱量を供給、または除去するゼロ位法を測定原理とするものであり、測定装置が市販されており、それを用いて測定できる。

【0025】低弾性接着剤の樹脂組成物の反応は、発熱

10

20

30

40

50

反応であり、一定の昇温速度で試料を加熱していくと、試料が反応し熱量が発生する。その発熱量をチャートに出力し、ベースラインを基準として発熱曲線とベースラインで囲まれた面積を求め、これを発熱量とする。室温から250℃まで10℃/分の昇温速度で測定し、上記の発熱量を求める。次に、上記基材に塗布し、乾燥して得た低弾性接着剤の発熱量は次のようにして求める。まず、25℃で真空乾燥器を用いて溶剤を乾燥させた未硬化試料の全発熱量を測定し、これをA（J/g）とする。次に塗工、乾燥した試料の発熱量Bを測定し、試料の硬化度C（%）（加熱、乾燥により発熱を終えた状態）は、次の式で与えられる。

$$C(\%) = (A - B) \times 100 / A$$

【0026】本発明の低弾性接着剤の硬化物を動的粘弾性測定装置で測定した貯蔵弾性率は-65℃で1000～3000MPa、25℃で20～2000MPa、260℃で3～50MPaの低弾性率とすることが好ましい。貯蔵弾性率の測定は、難燃性接着剤の硬化物に引っ張り荷重をかけて、周波数10Hz、昇温速度5～10℃/分で-100℃から200℃まで測定する温度依存性測定モードで行なわれる。-65℃での貯蔵弾性率が3000MPaを越えるものでは、半導体チップと配線基板との熱膨張の差によって温度サイクル試験時に発生する応力を緩和させる効果が小さくなるためクラックが発生しやすい。一方、貯蔵弾性率が1000MPa未満では、25℃における貯蔵弾性率が20未満となるため好ましくない。25℃での貯蔵弾性率が2000MPaを越えるものでは、半導体チップと配線基板との熱膨張の差によってリフロー時に発生する応力を緩和させる効果が小さくなるためクラックが発生しやすい。一方貯蔵弾性率が20MPa未満では接着剤の取り扱い性に劣る。また260℃で3MPa未満でははんだ温度における耐熱性に劣り、50MPaを超える場合は25℃における貯蔵弾性率が2000MPaを超えるため好ましくない。

【0027】本発明の半導体搭載用基板に用いる基板はセラミックや有機基板といった基板材質にとらわれることなく用いることができる。配線の形状としては、片面、両面、多層配線のいずれの構造でもよく、必要に応じて電氣的に接続された貫通孔、非貫通孔を設けてもよい。さらに配線が半導体装置の外部表面に現れる場合には、保護樹脂層を設けることが好ましい。また接着部材の基板への貼付方法についてはパッケージ形状に応じた所定形状に切断した接着部材を配線基板上の所望位置へ熱圧着する方法、または接着部材を配線基盤上に長尺のままラミネートする方法が一般的ではあるが、これに限定されるものではない。

【0028】図1は本発明の低弾性接着剤層1と基材2の組み合わせで形成される低弾性接着部材の断面図であり、図1(a)に示すような低弾性接着剤1の単層品や

図1(b)に示すような基材2の両面に低弾性接着剤層1、1を形成して得られる低弾性接着部材を示す。図2は本発明の一実施例を示す半導体装置の断面図を示す

(μBGA構造図)。図2(a)は本発明の低弾性接着剤1の単層からなる低弾性接着部材を配線基板の半導体チップ搭載面に備えた半導体搭載用基板4に半導体チップ5を接着させ、半導体チップのボンディングパッドに配線3の一部を半導体チップ接続部材6として接続し封止材7により半導体チップの周囲を封止し外部接続端子8を設けた半導体装置の断面図である。図2(b)は

(a)の低弾性接着部材の基材2の両面に低弾性接着剤層1を形成して得られる低弾性接着部材を用いた半導体装置の断面図である。本発明の低弾性接着部材を用いて半導体チップと半導体搭載用基板を接着させた半導体装置は、耐リフロー性、温度サイクルテスト、耐湿性(耐PCT性)等に優れる。以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0029】

【実施例】(接着剤の組成物ワニス1)エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175、東都化成株式会社製のYD-8125を使用)70重量部、硬化剤としてビスフェノールAノボラック樹脂(大日本インキ製のLF-2882を使用)30重量部、溶剤としてシクロヘキサノン30重量部を攪拌混合したワニスに、シリコーンゴムフィラー(東レダウコーニング製のトレフィルE-601を使用)40重量部を混合攪拌しディスパーによる分散を実施した後、エポキシ基含有アクリル系共重合体としてエポキシ基含有アクリルゴム(分子量100万、帝国化学産業株式会社製のHTR-860P-3を使用)230重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(キュアゾール2PZ-CNを使用)0.5重量部、カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のNUC A-189を使用)2.5重量部とγ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のNUC A-1160を使用)2.5重量部からなる低弾性接着剤成分に溶剤としてシクロヘキサノンを1700重量部を加えて攪拌混合し、この接着剤の組成物ワニス1を得た。ディスパー処理後のシリコーンゴムフィラーの粒径は5~10μmであった。この低弾性接着剤の硬化物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測定した結果、-65℃で2600MPa、25℃で450MPa、260℃で4MPaであった。

【0030】(接着剤の組成物ワニス2)接着剤の組成物1と同じ配合で、アクリルゴム成分にシリコーンゴムフィラーを混合した後ディスパー処理を行い、その後エポキシ成分以下を混合攪拌し、この接着剤の組成物ワニス2を得た。ディスパー処理後のシリコーンゴムフィラーの粒径は10~20μmであった。この低弾性接着剤

の硬化物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測定した結果、-65℃で2700MPa、25℃で500MPa、260℃で4MPaであった。

【0031】(接着剤の組成物ワニス3)エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175、東都化成株式会社製のYD-8125を使用)60重量部、フェノールノボラック型のエポキシ樹脂(東都化成株式会社製のYDCN-703を使用)5重量部、硬化剤としてビスフェノールAノボラック樹脂(大日本インキ製のLF-2882を使用)35重量部、溶剤としてシクロヘキサノン30重量部を攪拌混合したワニスに、シリコーンゴムフィラー(東レダウコーニング製のトレフィルE-601を使用)40重量部混合攪拌しディスパーによる分散を実施した後、エポキシ基含有アクリル系共重合体としてエポキシ基含有アクリルゴム(分子量100万、帝国化学産業株式会社製のHTR-860P-3)230重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(キュアゾール2PZ-CNを使用)0.5重量部、カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のNUC A-189を使用)2.5重量部とγ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のNUC A-1160を使用)2.5重量部からなる低弾性接着剤成分に溶剤としてシクロヘキサノンを1700重量部加えて攪拌混合し、この接着剤の組成物ワニス1を得た。ディスパー処理後のシリコーンゴムフィラーの粒径は5~10μmであった。この低弾性接着剤の硬化物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測定した結果、-65℃で2800MPa、25℃で500MPa、260℃で7MPaであった。

【0032】(比較例1)

(接着剤の組成物ワニス4)エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175、東都化成株式会社製のYD-8125を使用)70重量部、硬化剤としてビスフェノールAノボラック樹脂(大日本インキ製のLF-2882)30重量部、溶剤としてシクロヘキサノン30重量部を攪拌混合したワニスに、エポキシ基含有アクリル系共重合体としてエポキシ基含有アクリルゴム(分子量100万、帝国化学産業株式会社製のHTR-860P-3を使用)230重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(キュアゾール2PZ-CNを使用)0.5重量部、カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のNUC A-189を使用)2.5重量部とγ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のNUC A-1160を使用)2.5重量部からなる低弾性接着剤成分に溶剤としてシクロヘキサノン1700重量部を加えて攪拌混合し、この接着剤の組成物ワニス4を

得た。この接着剤の硬化物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測定した結果、 -65°C で 3470MPa 、 25°C で 820MPa 、 260°C で 6MPa であった。

【0033】(比較例2)

(接着剤の組成物ワニス5) エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175、東都化成株式会社製のYD-8125を使用)70重量部、硬化剤としてビスフェノールAノボラック樹脂(大日本インキ製のLF-2882を使用)30重量部、溶剤としてシクロヘキサノン30重量部を攪拌混合したワニスに、フィラーとして三酸化アンチモン(日本精鉱製のPATOX-Uを使用)40重量部、カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のNUC A-189を使用)2.5重量部、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のNUC A-1160を使用)2.5重量部を混合攪拌した後、ビーズミル処理を行い、エポキシ基含有アクリル系共重合体としてエポキシ基含有アクリルゴム(分子量100万、帝国化学産業株式会社製のHTR-860P-3を使用)230重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(キュアゾール2PZ-CNを使用)0.5重量部からなる接着剤成分に溶剤としてシクロヘキサノン1700重量部を加えて攪拌混合し、この接着剤の組成物ワニス5を得た。ビーズミル処理後のアンチモン酸化物の粒径は $1\sim 5\mu\text{m}$ であった。この接着剤の硬化物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測定した結果、 -65°C で 3400MPa 、 25°C で 1100MPa 、 260°C で 4.5MPa であった。

【0034】(実施例1) 接着剤の組成物ワニス1を、キャリアフィルムとして厚さ $50\mu\text{m}$ の離形処理したポリエチレンテレフタレートフィルム(テイジン(株)製ビューレックスA-63)上に塗布し、 155°C で5分間乾燥して膜厚が $50\mu\text{m}$ のBステージ状態の塗膜を形成し、基材を備えた低弾性接着部材を作製した。なおこの状態での低弾性接着剤の硬化度は、DSC(デュボン社製912型DSC)を用いて測定(昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)した結果、全硬化発熱量の $14\sim 20\%$ の範囲内の発熱を終えた状態であった。また、残存溶媒量は、 $0.1\sim 0.5$ 重量%の範囲内であった。

【0035】(実施例2) 接着剤の組成物ワニス1を接着剤の組成物ワニス2とした以外は実施例1と同様にし、基材を備えた低弾性接着部材を作製した。なおこの状態での低弾性接着剤の硬化度は、いずれの接着剤もDSC(デュボン社製912型DSC)を用いて測定(昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)した結果、全硬化発熱量の $16\sim 20\%$ の範囲内の発熱を終えた状態であった。また、残存溶媒量は、 $0.1\sim 0.5$ 重量%の範囲内であった。

【0036】(実施例3) 接着剤の組成物ワニス1を接

着剤の組成物ワニス3とした以外は実施例1と同様にし、基材を備えた低弾性接着部材を作製した。なおこの状態での低弾性接着剤の硬化度は、いずれの接着剤もDSC(デュボン社製912型DSC)を用いて測定(昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)した結果、全硬化発熱量の $15\sim 20\%$ の範囲内の発熱を終えた状態であった。また、残存溶媒量は、 $0.1\sim 0.5$ 重量%の範囲内であった。

【0037】(比較例1) 接着剤の組成物ワニス1を接着剤の組成物ワニス4とした以外は実施例1と同様にし、基材を備えた低弾性接着部材を作製した。なおこの状態での低弾性接着剤の硬化度は、いずれの接着剤もDSC(デュボン社製912型DSC)を用いて測定(昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)した結果、全硬化発熱量の $15\sim 20\%$ の範囲内の発熱を終えた状態であった。また、残存溶媒量は、 $0.7\sim 1.5$ 重量%の範囲内であった。

【0038】(比較例2) 接着剤の組成物ワニス1を接着剤の組成物ワニス5とした以外は実施例1と同様にし、基材を備えた接着部材を作製した。なおこの状態での接着剤の硬化度は、いずれの接着剤もDSC(デュボン社製912型DSC)を用いて測定(昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)した結果、全硬化発熱量の $15\sim 20\%$ の範囲内の発熱を終えた状態であった。また、残存溶媒量は、 $1.0\sim 1.5$ 重量%の範囲内であった。得られた接着部材を用いて、塗工時の流れ性、接着強度、TCTクラックを評価した。流れ性は、一定サイズで切り出した接着剤をスライドガラス上に接着剤層を貼り付けた評価用サンプルをテスター産業株式会社製の熱圧着機で、金型温度 160°C (両面)、圧力 2MPa 、圧着時間18秒の条件で熱圧着させた際、従来のサイズからどの程度接着剤が流れ出たかを測定し、ワニス作製直後に塗工した接着剤の流れ性を100とし、3日目、7日目の流れ性が $80\sim 120$ の範囲内にあるものを○、それ以上に変動しているものを×とした。

【0039】接着強度は同じ圧着機を用い、ガラス板とポリイミド(宇部興産株式会社製ユービレックス50S)の間に接着剤を挟み、金型温度 160°C (両面)、圧力 2MPa 、圧着時間18秒の条件で熱圧着させた後、 170°C の条件下に1時間放置し硬化反応を終了させ、テスター産業株式会社製90度ピール強度測定機を用いて、ポリイミドフィルムの引き剥がし強度を測定し、接着剤作製時の異なる3サンプルの平均値が $200\text{g}/\text{cm}$ 未満のものを×、 $200\sim 500\text{g}/\text{cm}$ の範囲内のものを△、 $500\text{g}/\text{cm}$ を超えるものを○とした。温度サイクル試験は、図2(a)または(b)に示すような半導体チップと $75\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを配線基板基材に用いた配線基板を接着剤で貼り合わせた半導体装置サンプルを作製して評価を行った。サンプルを -65°C 雰囲気 30 分間放置し、その後 150°C の雰囲気 30 分間放置する工程を1サイクルとして測定し、500サイクルまでに破壊が生じなかったものを○

で、それ以外を×とした。その結果を表1に示した。

*【表1】

【0040】

*

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
流 れ 性	○	○	○	○	○
接 着 性	○	○	○	○	○
温度サイクル	○	○	○	×	×

【0041】比較例1、2においては、温度サイクル試験でチップにクラックが起きる問題を生じている。実施例1はシリコンゴムフィラーを配合することにより、 -65°C での低弾性率を得ることができた。また実施例2では、シリコンゴムフィラーをアクリルゴムにあらかじめ分散する方法でも、十分な分散状態が得られた。実施例3においては、2官能エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂を混合して使用しており、ワニス安定性と共に高い接着強度が得られている。

【0042】

【発明の効果】本発明の低弾性接着剤および低弾性接着部材は、 -65°C 付近での弾性率が低いために、半導体装置において、半導体チップと配線基板との熱膨張率差から加熱冷却時に発生する熱応力を緩和させることができる。そのため、温度サイクル試験でのクラック発生が認められず、応力緩和性に優れている。

【図面の簡単な説明】

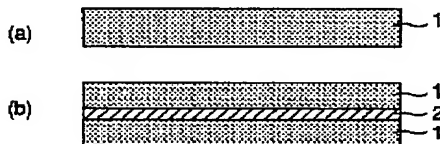
【図1】(a)は本発明になる低弾性接着剤の単層からなる低弾性接着部材の断面図、(b)は本発明になる基材の両面に低弾性接着剤層を備えた低弾性接着部材の断面図。

【図2】(a)は本発明になる低弾性接着剤の単層からなる接着部材を用いた半導体装置の断面図、(b)は本発明になる基材の両面に低弾性接着剤層を備えた低弾性接着部材を用いた半導体装置の断面図。

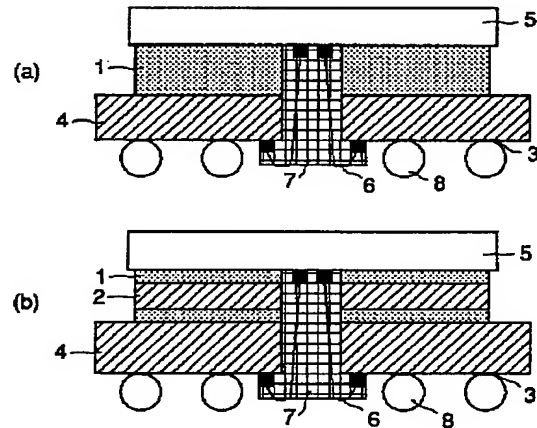
【符号の説明】

- 1 低弾性接着剤層
- 2 基材
- 3 配線
- 4 半導体配線基板
- 5 半導体チップ
- 6 半導体チップ接続部材
- 7 封止材
- 8 はんだボール

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01L 23/29

23/31

識別記号

F I

H01L 23/30

テーマコード(参考)

R

F ターム(参考) 4J036 AA05 AF06 AF08 AK11 DA01
DA02 DC41 FB07 FB16 JA08
4J040 DF051 DF052 EC061 EC062
EC071 EC072 EK032 GA11
HB38 HC23 HD33 JA03 JB02
JB09 KA03 KA16 KA21 KA31
KA42 LA06 LA08 LA09 MA02
MA10 MB03 NA20 PA30
4M109 AA04 BA03 CA22 EA02 EA03
EA06 EB02 EB06 EB19 EC04
GA10
5F047 AA17 BA21 BA34 BA51 BB03
BB16